

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 32 903.6

Anmeldetag: 19. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Agfa-Gevaert Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

Bezeichnung: Farbfotografisches Entwicklerkonzentrat

IPC: G 03 C 7/407

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 05. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Wehner".

Wehner

Farbfotografisches Entwicklerkonzentrat

Einteiliges Farbentwicklerkonzentrat mit einem pH-Wert von größer oder gleich 7, das pro Liter wenigstens 0,02 mol einer Farbentwicklersubstanz und wenigstens 5 0,015 mol eines Oxidationsschutzmittels enthält.

Die Entwicklerlösung für die Entwicklung farbfotografischer Materialien, insbesondere für die Entwicklung farbfotografischen Papiers, wird aus Konzentraten angesetzt bzw. im kontinuierlichen Betrieb ergänzt, die die notwendigen Bestandteile enthalten.

Es hat sich als günstig erwiesen, einteilige Konzentrate zu verwenden, da dadurch Fehler in der Handhabung beim Ansetzen oder Ergänzen einer Entwicklerlösung vermieden werden können.

15

Solche Konzentrate können z. B. einphasig sein, wie in US 6 077 651 beschrieben, oder mehrphasig, wie in DE 100 05 498 beschrieben.

20

Netzmittel werden bei der fotografischen Verarbeitung vor allem als Zusatz zum Schlußbad verwendet, um das Trocknen zu erleichtern. Aus DE 3 938 573 sind fluorierte Netzmittel als Zusatz von Schwarzweiß-Entwicklerlösungen bekannt, um insbesondere bei Röntgenmaterial weiße Flecken zu verhindern.

25

In EP 436 947 werden gebrauchsfertige Entwickler- und Regeneratorlösungen beschrieben, die einen niedrigen Sulfitgehalt aufweisen und die zwischen 0,5 und 20 g eines Netzmittels pro Liter Lösung enthalten. Das Netzmittel wird direkt den gebrauchsfertigen Lösungen zugegeben und bewirkt eine Verringerung der Ablagerungen im Verarbeitungsgerät sowie eine Verringerung der unerwünschten Anfärbung des verarbeiteten Materials. Der Einsatz des Netzmittels in Entwicklerkonzentraten wird nicht beschrieben.

30

Üblicherweise werden zum Ansatz der Entwicklerlösung drei verschiedene Konzentrate verwendet, da bestimmte Bestandteile des Entwicklerbades nicht über längere Zeit miteinander verträglich sind. So enthält z.B. ein Konzentrat das Oxidationsschutzmittel, ein Hilfslösemittel und einen Weißtöner, ein zweites Konzentrat die Farbentwicklersubstanz, z.B. 4-(N-Ethyl-N-2-methylsulfonylaminoethyl)-2-methyl-phenylenediaminsquisulfat (CD-3) oder 4-(N-Ethyl-N-2-hydroxyethyl)-2-methylphenylenediaminsulfat (CD-4) und ein drittes Konzentrat die Puffersubstanz, Alkali und ein Kalkschutzmittel.

In den letzten Jahren werden in zunehmendem Maße auch einteilige ein- oder mehrphasige Entwicklerkonzentrate angeboten. Diese besitzen den Vorteil, daß sie den Ansatz der Arbeitslösung vereinfachen und Fehler beim Ansetzen oder Ergänzen einer Entwicklerlösung vermieden werden können.

Ein Nachteil der einteiligen Konzentrate ist aber deren noch unbefriedigende Stabilität bei tiefen Temperaturen, insbesondere bei Temperaturen unter 0°C, die sich in Ausfällungen der Bestandteile äußert. Speziell bei zweiphasigen Konzentraten treten häufig an der Phasengrenzfläche Ausfällungen auf, die sich nach dem Entleeren der Konzentratflaschen und dem Verdünnen mit Wasser zur Arbeitslösung nicht mehr auflösen und zu Verstopfungen der Regeneratoren pumpen führen können.

In modernen Minilabs werden in zunehmendem Maße Gebinde für mehrere Verarbeitungskonzentrate eingesetzt, bei denen die Konzentratflaschen, die aus Kunststoff bestehen, in einem gemeinsamen Karton in der Maschine auf dem Kopf stehend gelagert werden und sich die Ausgußöffnungen auf gleicher Höhe (vom Kartonboden aus gesehen) befinden. Bei Bedarf wird das Siegel, mit dem die kopfstehenden Flaschen verschlossen sind, maschinenseitig mit einem Dorn durchstoßen und die Konzentrate fließen über einen Kunststoffschlauch in einen geeigneten Regeneratorvorratsbehälter in der Maschine. Nach dem Auslaufen der Konzentrate werden die Kartons mit den entleerten Kartonflaschen aus dem Gerät entnommen und anschließend entsorgt. Hierfür ist es erforderlich, daß die

Konzentrate schnell und vollständig aus den Flaschen auslaufen und aus ökologischen Gründen keine Konzentratreste in den Flaschen verbleiben.

Bei Verwendung von Farbentwicklerlösungen, die aus einteiligen Konzentraten angesetzt werden, oder die unter Verwendung solcher Konzentrate regeneriert werden, zeigen sich jedoch erhebliche Nachteile. Diese ein- oder mehrphasigen einteiligen Konzentrate enthalten oft einen großen Anteil an hochviskosen organischen Lösungsmitteln um die enthaltenen Bestandteile, besonders den Weißtöner oder die Farbentwicklersubstanz im Konzentrat oder im Regenerator in Lösung zu halten und Auseinanderfallungen zu vermeiden. Außerdem sind sie meist sehr stark konzentriert, um eine große Verdünnung des Konzentrates und eine große Reichweite des Chemikaliengebides erzielen zu können. Wahrscheinlich bedingt durch die hohe Viskosität ist die Auslaufgeschwindigkeit der einteiligen Konzentrate stark verringert, so dass sich verlängerte Ansatzzeiten für die Arbeitslösung ergeben und ein Weiterarbeiten mit dem Minilab in diesem Zeitraum nicht möglich ist.

Besonders nachteilig ist, dass bei Verwendung der oben genannten Gebinde nach dem Entleeren Chemikalienreste in der Entwicklerkonzentratflasche verbleiben und dadurch die Entsorgung des gesamten Gebindes aus ökologischen Gründen erschwert wird.

Zudem werden bei Einsatz der beschriebenen Gebinde mit einteiligen Entwicklerkonzentraten insbesondere Verschmutzungen und Auskristallisationen an den Kopplungsstellen des Verarbeitungsgerätes dort beobachtet, wo der Entwicklerkonzentratbehälter an das Gerät angedockt wird. Solche Verschmutzungen erfordern einen hohen Reinigungsaufwand und können die Funktion des Gerätes beeinträchtigen.

Ein weiterer Nachteil von einteiligen Entwicklerkonzentraten besteht darin, dass nach dem Ansetzen der Arbeitslösungen aus den Konzentraten im praktischen

Betrieb des Minilabs Weißtöner-Ausfällungen im Bleichfixierbadtank auftreten können, die zu Verstopfungen der Filter und Pumpen im Bleichfixierbad führen können. Dieser Effekt ist bei niedrigen Regenerierquoten, insbesondere bei Regenerierquoten der Entwicklerlösung kleiner als 120 ml pro m², besonders ausgeprägt.

5

Aufgabe der Erfindung war es, die genannten Nachteile zu beseitigen.

Überraschenderweise gelingt dies, wenn man dem einteiligen Konzentrat ein Netzmittel zusetzt.

10

Gegenstand der Erfindung ist deshalb ein einteiliges Farbentwicklerkonzentrat mit einem pH-Wert von größer oder gleich 7, das pro Liter wenigstens 0,02 mol einer Farbentwicklersubstanz und wenigstens 0,015 mol eines Oxidationsschutzmittels enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrat pro Liter 0,05 bis 35 g und bevorzugt 0,3 bis 30 g eines in dieser Menge in Wasser löslichen Netzmittels enthält.

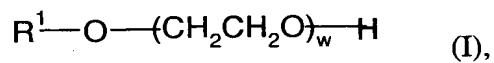
15

Das erfindungsgemäße Netzmittel kann kationisch, anionisch, amphotер oder nichtionisch sein. Geeignete Netzmittel sind z. B. in EP 436 947 beschrieben.

20

Besonders ausgeprägt sind die erfindungsgemäßen Vorteile mit nichtionischen Netzmitteln, insbesondere solche mit Polyalkylenoxid-Struktureinheiten und davon insbesondere solche der allgemeinen Strukturformeln (I) bis (IV):

25



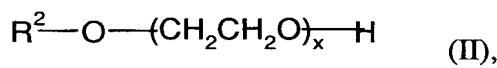
wobei

30

R¹ lineares Alkyl mit 16 bis 18 C-Atomen und

w eine ganze Zahl von 10 bis 80, insbesondere von 10 bis 30

5 bedeuten,



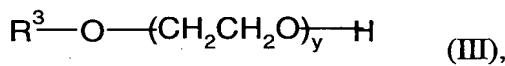
wobei

10

R² i-C₁₃H₂₇ und

x eine ganz Zahl von 2 bis 20, insbesondere von 5 bis 10

15 bedeuten,



wobei,

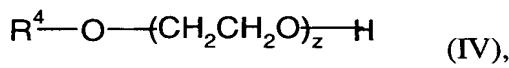
20

R³ lineares Alkyl mit 12 bis 18 C-Atomen und

y eine ganze Zahl von 2 bis 10, insbesondere von 6 bis 8

bedeuten sowie

25



wobei

R⁴ n-C₉H₁₉-Phenyl und

z eine ganze Zahl von 6 bis 30, insbesondere von 10 bis 20 bedeuten.

5 Geeignete Netzmittel der Strukturformeln (I) bis (IV) sind im Folgenden genannt.

I-1 n-C₁₈H₃₇-O-(CH₂CH₂-O)₂₅H

I-2 n-C₁₇H₃₅-O-(CH₂CH₂-O)₂₅H

I-3 n-C₁₆H₃₃-O-(CH₂CH₂-O)₂₅H

10 I-4 n-C₁₈H₃₇-O-(CH₂CH₂-O)₁₁H

I-5 n-C₁₇H₃₅-O-(CH₂CH₂-O)₁₁H

I-6 n-C₁₆H₃₃-O-(CH₂CH₂-O)₁₁H

I-7 n-C₁₈H₃₇-O-(CH₂CH₂-O)₁₈H

I-8 n-C₁₇H₃₅-O-(CH₂CH₂-O)₁₈H

15 I-9 n-C₁₆H₃₃-O-(CH₂CH₂-O)₁₈H

I-10 n-C₁₈H₃₇-O-(CH₂CH₂-O)₅₀H

I-11 n-C₁₇H₃₅-O-(CH₂CH₂-O)₅₀H

I-12 n-C₁₆H₃₃-O-(CH₂CH₂-O)₅₀H

I-13 n-C₁₈H₃₇-O-(CH₂CH₂-O)₈₀H

20 I-14 n-C₁₇H₃₅-O-(CH₂CH₂-O)₈₀H

I-15 n-C₁₆H₃₃-O-(CH₂CH₂-O)₈₀H

II-1 C₁₃H₂₇-O-(CH₂CH₂-O)₃H

II-2 C₁₃H₂₇-O-(CH₂CH₂-O)₈H

25 II-3 C₁₃H₂₇-O-(CH₂CH₂-O)₁₅H

II-4 C₁₃H₂₇-O-(CH₂CH₂-O)₂₅H

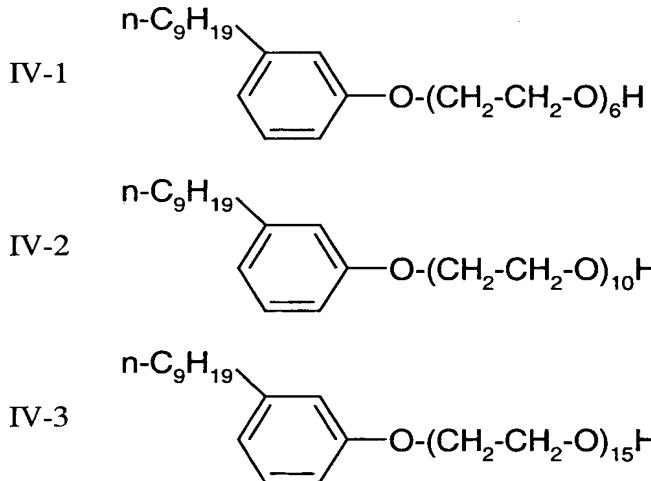
III-1 n-C₁₂H₂₅-O-(CH₂CH₂-O)₂H

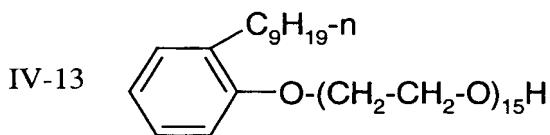
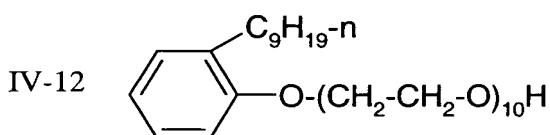
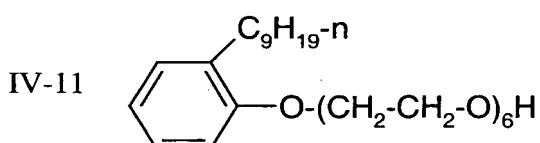
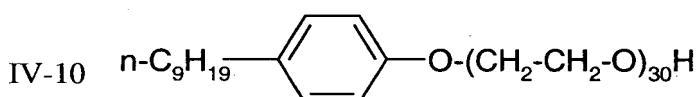
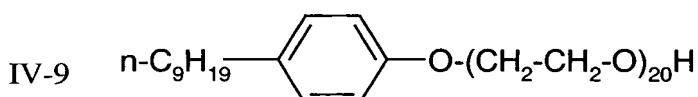
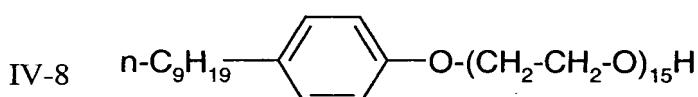
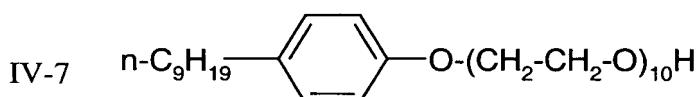
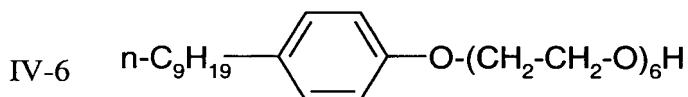
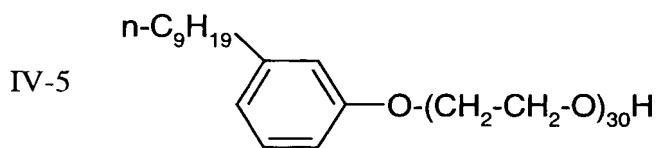
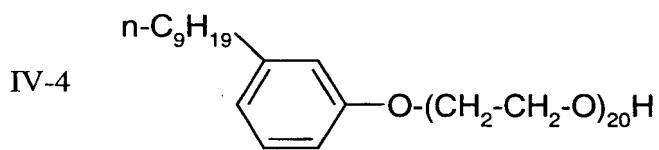
III-2 n-C₁₃H₂₇-O-(CH₂CH₂-O)₂H

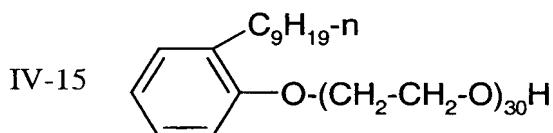
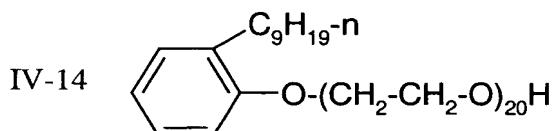
30 III-3 n-C₁₄H₂₉-O-(CH₂CH₂-O)₂H

- III-4 n-C₁₅H₃₁-O-(CH₂CH₂-O)₂H
III-5 n-C₁₆H₃₃-O-(CH₂CH₂-O)₂H
III-6 n-C₁₇H₃₅-O-(CH₂CH₂-O)₂H
III-7 n-C₁₈H₃₇-O-(CH₂CH₂-O)₂H
5 III-8 n-C₁₂H₂₅-O-(CH₂CH₂-O)₅H
III-9 n-C₁₃H₂₇-O-(CH₂CH₂-O)₅H
III-10 n-C₁₄H₂₉-O-(CH₂CH₂-O)₅H
III-11 n-C₁₅H₃₁-O-(CH₂CH₂-O)₅H
III-12 n-C₁₆H₃₃-O-(CH₂CH₂-O)₅H
10 III-13 n-C₁₇H₃₅-O-(CH₂CH₂-O)₅H
III-14 n-C₁₈H₃₇-O-(CH₂CH₂-O)₅H
III-15 n-C₁₂H₂₅-O-(CH₂CH₂-O)₁₀H
III-16 n-C₁₃H₂₇-O-(CH₂CH₂-O)₁₀H
III-17 n-C₁₄H₂₉-O-(CH₂CH₂-O)₁₀H
15 III-18 n-C₁₅H₃₁-O-(CH₂CH₂-O)₁₀H
III-19 n-C₁₆H₃₃-O-(CH₂CH₂-O)₁₀H
III-20 n-C₁₇H₃₅-O-(CH₂CH₂-O)₁₀H
III-21 n-C₁₈H₃₇-O-(CH₂CH₂-O)₁₀H

20







Bei der Farbentwicklersubstanz handelt es sich bevorzugt um 4-(N-Ethyl-N-2-methyl-sulfonylaminoethyl)-2-methylphenylen diamin.

- 5 Ein Konzentrat im Sinne der Erfindung ist eine wässrige Zubereitung, von der 1 Vol.-Teil mit 1 bis 39 Vol.-Teilen Wasser verdünnt wird, um eine gebrauchsfertige Lösung herzustellen. Es enthält vorzugsweise wenigstens 50 mmol und besonders bevorzugt 70 bis 700 mmol Farbentwicklersubstanz / l.

10 Die Farbentwicklersubstanz wird dem Konzentrat bevorzugt nicht als Sulfat zugesetzt, wie dies bei CD-3 oder CD-4 gebräuchlich ist, sondern als Phosphat, p-Toluolsulfonat, Chlorid oder als freie Base, wobei das Phosphat und insbesondere die freie Base besonders bevorzugt sind.

15 Es können auch CD-3 (Sesquisulfat) bzw. CD-4 (Sulfat) eingesetzt und die Sulfationen durch Fällung mit Metallionen und z. B. Filtrieren abgetrennt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Konzentrat höchstens 0,1 mol, bevorzugt höchstens 0,05 und besonders bevorzugt höchstens 0,02 mol

20 Sulfationen / l.

Das erfindungsgemäße Konzentrat enthält zudem noch die üblichen, für die Entwicklung eines farbfotografischen Materials erforderlichen Chemikalien, wie z. B. ein Kalkschutzmittel, einen Weißtöner, einen Komplexbildner, ein Puffersystem und Alkali. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das

Konzentrat ein Antischaummittel. Das gewünschte Endvolumen wird durch Zugabe von Wasser eingestellt, wofür bevorzugt demineralisiertes Wasser verwendet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Farb-
5 entwicklerkonzentrat um ein mehrphasiges, insbesondere zweiphasiges Konzentrat, das hergestellt wird, wie in DE 100 05 498 beschrieben, dem jedoch zu einem beliebigen Zeitpunkt bei der Herstellung das erfindungsgemäße Netzmittel zugesetzt wird.

10 Das Konzentrat enthält keine ungelösten Bestandteile und ist bevorzugt bei der Lagerung wenigstens 1 Monat ausfällungsfrei, besonders bevorzugt auch bei Lagerung unter 0 °C, insbesondere zwischen 0 °C und – 7 °C.

15 Das Konzentrat enthält in einer bevorzugten Ausführungsform darüber hinaus eine Mindestmenge eines oder mehrerer wasserlöslicher organischer Lösungsmittel.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das organische Lösungsmittel ein Gemisch von Polyethylenglykolen unterschiedlichen Molekulargewichts von Mono-
20 ethylenglykol bis zum Polyethylenglykol mit einem mittleren Molgewicht von 20 000, beispielsweise eine Mischung aus Diethylenglykol, Polyethylenglykol mit dem mittleren Molgewicht von 400 und Polyethylenglykol mit dem mittleren Molgewicht von 15 000. Die mittleren Molgewichte sind Gewichtsmittel.

25 Auf diese Weise lassen sich optimale Einstellungen für ausfällungsfreie einteilige, gegebenenfalls sogar einphasige Entwicklerkonzentrate herstellen.

Das Polyethylenglykolgemisch macht insbesondere wenigstens 90 Vol.-% des organischen Lösungsmittels aus.

30 Als wasserlösliche organische Lösungsmittel kommen solche aus der Reihe der Glykole, Polyglykole, Alkanolamine, aliphatischen und heterocyclischen Carbonamide,

aliphatischen und cyclischen Monoalkohole in Betracht, wobei 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% der Summe aus Wasser und wasserlöslichem Lösungsmittel Wasser sind.

5 Geeignete wasserlösliche Lösungsmittels sind z.B. Carbonsäureamid- und Harnstoff-
derivate wie Dimethylformamid, Methylacetamid, Dimethylacetamid, N,N'-Dime-
thylharnstoff, Tetramethylharnstoff, Methansulfonsäureamid, Dimethylethylenharn-
stoff, N-Acetylglycin, N-Valeramid, Isovaleramid, N-Butyramid, N,N-Dimethylbu-
tyramid, N-(2-Hydroxyphenyl)-acetamid, N-(2-Methoxyphenyl)-acetamid, 2-Pyrro-
lidinon, ε-Caprolactam, Acetanilid, Benzamid, Toluolsulfonsäureamid, Phthalimid;

10 aliphatische und cyclische Alkohole, z.B. Isopropanol, tert.-Butylalkohol, Cyclo-
hexanol, Cyclohexanmethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol;

15 aliphatische und cyclische Polyalkohole, z.B. Glykole, Polyglykole, Polywachse,
Trimethyl-1,6-hexandiol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit;

20 aliphatische und cyclische Ketone, z.B. Aceton, Ethyl-methyl-keton, Diethylketon,
tert.-Butyl-methyl-keton, Diisobutylketon, Acetylaceton, Acetonylacetone, Cyclopen-
tanon, Acetophenol;

25 aliphatische und cyclische Carbonsäureester, z.B. Triethoxymethan, Essigsäureme-
thylester, Allylacetat, Methylglykolacetat, Ethylenglycoldiacetat, Glycerin-1-acetat,
Glycerindiacetat, Methylcyclohexylacetat, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurephe-
nylester;

aliphatische und cyclische Phosphonsäureester, z.B. Methylphosphonsäuredimethyl-
ester, Allylphosphonsäurediethylester;

aliphatische und cyclische Oxy-Alkohole, z.B. 4-Hydroxy-4-methyl-2-pantan, Salicylaldehyd;

5 aliphatische und cyclische Aldehyde, z.B. Acetaldehyd, Propanal, Trimethylacetaldehyd, Crotonaldehyd, Glutaraldehyd, 1,2,5,6-Tetrahydrobenzaldehyd, Benzaldehyd, Benzolpropan, Terephthalaldehyd;

aliphatische und cyclische Oxime, z.B. Butanonoxim, Cyclohexanonoxim;

10 aliphatische und cyclische Amine (primär, sekundär oder tertiär), z.B. Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Dipropylamin, Pyrrolidin, Morphin, 2-Aminopyrimidin;

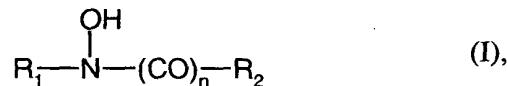
15 aliphatische und cyclische Polyamine (primär, sekundär oder tertiär), z.B. Ethylen-diamin, 1-Amino-2-diethylaminoethan, Methyl-bis-(2-methylamino-ethyl)amin, Permethyl-diethylentriamin, 1,4-Cyclohexandiamin, 1,4-Benzoldiamin;

20 aliphatische und cyclische Hydroxyamine, z.B. Ethanolamin, 2-Methylethylamin, 2-Methylaminoethanol, 2-(Dimethylamino)ethanol, 2-(2-Dimethylamino-ethoxy)-ethanol, Diethanolamin, N-Methyldiethanolamin, Triethanolamin, 2-(2-Aminoethylamino)-ethanol, Triisopropanolamin, 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol, 1-Piperidinethanol, 2-Aminophenol, Barbitursäure, 2-(4-Aminophenoxy)-ethanol, 5-Amino-1-naphthol.

25 Die Verarbeitungsbedingungen, geeignete Farbentwicklersubstanzen, geeignete Puffersubstanzen, geeignete Kalkschutzmittel, geeignete Weißtöner, Hilfsentwickler, Entwicklungsbeschleuniger und Antischleiermittel sind in Research Disclosure 37 038 (Februar 1995) auf den Seiten 102 bis 107 beschrieben.

Mehrphasig bedeutet, dass das Konzentrat zwei oder mehr flüssige Phasen enthält, aber keine Ausfällung. Die flüssigen Phasen sind z.B. eine wässrige und eine organische Phase.

- 5 Geeignete Oxidationsschutzmittel sind Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III).



worin

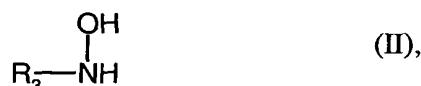
- 10 R_1 gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

- R_2 gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl und

- 15 n 0 oder 1

bedeuten, vorzugsweise solche, bei denen wenigstens einer der Reste R_1 und R_2 wenigstens eine $-\text{OH}$ -, $-\text{COOH}$ - oder $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthält;

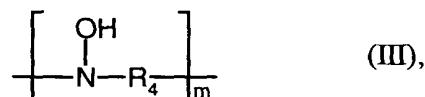
20



worin

- R_3 eine Alkyl- oder Acylgruppe bedeutet;

25

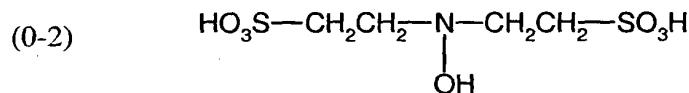
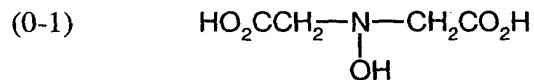


worin

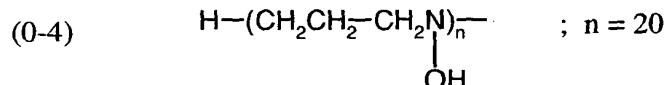
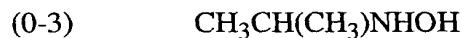
- R₄ eine gegebenenfalls durch O-Atome unterbrochene Alkylengruppe und
5 m eine Zahl von wenigstens 2 bedeutet.

Die Alkylgruppen R₁, R₂, R₃, die Alkylengruppe R₄ und die Arylgruppe R₂ können über die angegebene Substitution hinaus weitere Substituenten aufweisen.

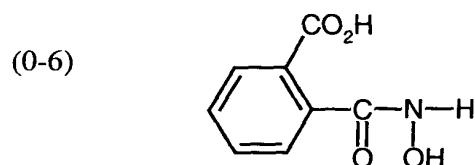
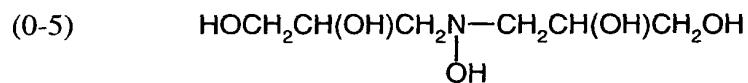
- 10 Beispiele für geeignete Oxidationsschutzmittel sind

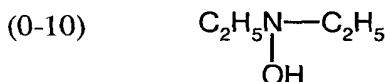
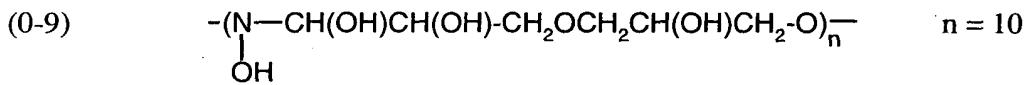
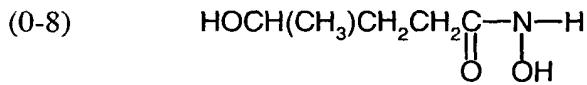
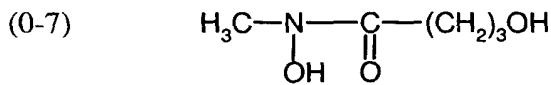


- 15



- 20





10 Beim Verdünnen des Konzentrates mit Wasser zur Herstellung des gebrauchsfertigen Farbentwicklers bzw. des Regenerators verschwinden gegebenenfalls vorhandene Phasengrenzen; der gebrauchsfertige Entwickler ist einphasig.

15 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um ein homogenes einphasiges Konzentrat, das hergestellt wird wie in US 6,077,651 beschrieben, dem jedoch zu einem beliebigen Zeitpunkt bei der Herstellung das erfindungsgemäße Netzmittel zugesetzt wird.

Diese einphasigen Konzentrate haben einen pH-Wert von etwa 7 bis etwa 13 und enthalten einen vergleichsweise hohen Anteil an wassermischbaren, Hydroxyl-20 Gruppen tragenden, insbesondere geradkettigen organischen Lösungsmitteln mit einem Molekulargewicht von etwa 50 bis 200 und eine darin lösliche Puffersubstanz. Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von Wasser zu dem organischen Lösungsmittel zwischen 15 : 85 und 50 : 50.

25 Die Puffersubstanz besitzt bevorzugt einen pKa-Wert zwischen 9 und 13. Geeignete Puffersubstanzen sind z. B. Carbonate, Borate, Tetraborate, Salze des Glycins,

Triethanolamin, Diethanolamin, Phosphate und Hydroxybenzoate, wovon Alkalimetallcarbonate wie z. B. Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat bevorzugt sind.

5 Bei der Herstellung des einteiligen einphasigen Konzentrats wird eine wässrige Lösung, die das Sulfat des Farbentwicklers und gegebenenfalls weitere Zusätze enthält, mit einer Alkalimetall-Base versetzt und anschließend durch Zugabe des organischen Lösungsmittels Alkalimetallsulfat ausgefällt. Das Alkalimetallsulfat wird durch eine beliebige geeignete Trenntechnik, z. B. durch Filtrieren, abgetrennt.

10 Dafür besonders geeignete organische Lösungsmittel sind z. B. Polyole und davon insbesondere Glycole wie Ethylenglycol, Diethylenglycol und Triethylenglycol, Polyhydroxyamine und davon insbesondere Polyalkanolamine sowie Alkohole, insbesondere Ethanol und Benzylalkohole. Das am besten für die Herstellung von einphasigen einteiligen Konzentraten geeignete organische Lösungsmittel ist Diethylen-glykol.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verarbeitung eines farbfotografischen Silberhalogenidmaterials, dadurch gekennzeichnet, dass die 20 Entwicklerlösung aus einem Konzentrat angesetzt wird und / oder mit einem Konzentrat regeneriert wird, bei dem es sich um ein einteiliges Farbentwicklerkonzentrat mit einem pH-Wert von größer oder gleich 7 handelt, das pro Liter wenigstens 0,02 mol einer Farbentwicklersubstanz und wenigstens 0,015 mol eines Oxidationsschutzmittels enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das 25 Konzentrat pro Liter wenigstens 0,05 g eines in dieser Menge in Wasser löslichen Netzmittels enthält.

In bevorzugten Ausführungsformen des Verfahrens ist die Verschleppung der Entwicklerlösung in die nachgeschalteten Bäder kleiner als 60 ml pro m² verarbeitetes Material, die Temperatur der Entwicklerlösung liegt zwischen 20 und 30

50 °C, die Regenerierquote der Entwicklerlösung ist kleiner als 120 ml pro m² verarbeitetes Material und die Entwicklungszeit beträgt weniger als 60 s.

Weitere vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind den Ansprüchen zu
5 entnehmen.

Beispiele

Konzentrat K-1 (Vergleich)

5 Dreiteiliges Entwicklerkonzentrat

Teil A: K-1A

Polyethylenglykol, mittl. MG 400 300 ml

10 Diethylhydroxylamin, 85 gew.-%ige
wässrige Lösung (DEHX-Lsg)

Weißtöner 20 g

mit KOH auf pH 10 einstellen und mit Wasser auf 1 Liter auffüllen

15 **Teil B: K-1B**

CD 3 280 g

Natriumdisulfit 10 g

mit Wasser auf 1 Liter auffüllen

20 ca. pH 1 ergibt sich von selbst

Teil C: K-1C

Kaliumhydroxid 65 g

25 Kaliumcarbonat 600 g

EDTA 3 g

mit Wasser auf 1 Liter auffüllen

ca. pH 14 ergibt sich von selbst

30

Konzentrat K-2 (Vergleich)

Einteiliges, mehrphasiges Entwicklerkonzentrat

5	Diethylhydroxylamin, 85 gew.-%ige wässrige Lösung (DEHX-Lösung)	60 ml
	CD-3-phosphat	70 g
	Caprolactam	100 g
	Triethanolamin	80 ml
10	Weißtöner	10 g
	EDTA	30 g
	Kaliumcarbonat	165 g
	KOH	42 g

mit KOH auf pH 11,2 einstellen und mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.

15

Konzentrat K-3 (Vergleich)

Einteiliges, mehrphasiges Entwicklerkonzentrat

20	Oxidationsschutzmittel O-2	60 g
	CD-3-phosphat	70 g
	Caprolactam	100 g
	Triethanolamin	80 ml
	Weißtöner	10 g
25	EDTA	30 g
	Kaliumcarbonat	165 g
	KOH	42 g

mit KOH auf pH 11,2 einstellen und mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.

30

Konzentrat K-4 (Vergleich)

Einteiliges, mehrphasiges Entwicklerkonzentrat

5

DEHX-Lösung	70 ml
CD-3	66 g
Diethylenglykol	100 ml
Polyethylenglykol, Mw 400	50 ml
10 Polyethylenglykol, Mw 6000	50 g
Weißtöner	10 g
EDTA	30 g
Kaliumcarbonat	240 g
KOH	33,7 g

15

mit KOH auf pH 11,2 einstellen und mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.

CD-3 wird zunächst mit KOH und DEHX-Lösung in Wasser gemischt. Das dabei ausfallende K_2SO_4 wird abfiltriert. Dann werden die übrigen Komponenten zugegeben.

20

Konzentrat K-5 (Vergleich)

DEHX-Lösung	35 ml
CD-3	74 g

25

Diethylenglykol	60 ml
Polyethylenglykol Mw 400	140 ml

Weißtöner	10 g
Belclene 200-Lösung (Polymaleinsäureanhydrid)	50 ml

Kaliumcarbonat	160 g
KOH	66 g

30

mit KOH auf pH 12,5 einstellen und mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.

Konzentrat K-6 (Vergleich)

Einteiliges, einphasiges Farbpapier-Farbentwicklerkonzentrat, hergestellt wie in
5 Beispiel 1 von US 6 077 651 beschrieben.

Weitere Vergleichsbeispiele sowie erfindungsgemäße Farbentwicklerkonzentrate wurden hergestellt, indem am Ende des Herstellungsprozesses dem in Tabelle 1 Grundkonzentrat genannten Konzentrat das in Tabelle 1 angegebene Netzmittel in
10 der dort ebenfalls aufgeführten Menge zugegeben wird.

Tabelle 1

Konzentrat	Grund-konzentrat	Netzmittel	Netzmittelmenge in g/l	
VK-1	K-1 A	ohne	-	Vergleich
	K-1 B			
	K-1 C			
VK-2	K-2	ohne	-	Vergleich
VK-3	K-2	Lutensol T08	5	Erfindung
VK-4	K-2	Lutensol T08	20	Erfindung
VK-5	K-3	ohne	-	Vergleich
VK-6	K-3	Lutensol AP20	5	Erfindung
VK-7	K-3	Lutensol AP20	20	Erfindung
VK-8	K-4	ohne	-	Vergleich
VK-9	K-4	Lutensol AT 25	5	Erfindung
VK-10	K-4	Lutensol AT 25	20	Erfindung
VK-11	K-5	ohne	-	Vergleich
VK-12	K-5	Lutensol AT 25	0,1	Erfindung
VK-13	K-5	Lutensol AT 25	1	Erfindung

Konzentrat	Grundkonzentrat	Netzmittel	Netzmittelmenge in g/l	
VK-14	K-5	Lutensol AT 25	5	Erfindung
VK-15	K-5	Lutensol AT 25	20	Erfindung
VK-16	K-5	Lutensol AT 25	40	Erfindung
VK-17	K-6	ohne	-	Vergleich
VK-18	K-6	Lutensol AT 25	5	Erfindung
VK-19	K-6	Lutensol AT 25	20	Erfindung

Die Netzmittel Lutensol T08, Lutensol AP20 und Lutensol AT25 sind Handelsprodukte der Firma BASF. Lutensol T08 entspricht der Verbindung (II-2), Lutensol AP20 ist eine Abmischung der Verbindungen (IV-4), (IV-9) und (IV-14) und Lutensol AT 25 ist eine Abmischung der Verbindungen (I-1), (I-2) und (I-3).

Die im Konzentrat K-16 zugegebene Netzmittelmenge ist so hoch, dass ein Teil des Netzmittels ungelöst bleibt. Solche Konzentrate haben den Nachteil, dass sie vor Gebrauch homogenisiert werden müssen und sind deshalb nicht erwünscht.

10

Beispiel 1

15

Die Konzentrate laut Tabelle 2 wurden in einer luftdicht verschlossenen Kunststoffflasche unter den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen gelagert und anschließend wurde visuell das Ausmaß der Ausfällung beurteilt. Die Ergebnisse sind Tabelle 2 zu entnehmen.

20

Eine als „mittel“ beurteilte Ausfällung führt häufig zu Reklamationen und kann zu unzureichender Wirkung führen, wenn nicht dafür Sorge getragen wird, dass alle Bestandteile in den Entwicklertank gelangen und dort auch gelöst werden. Konzentrate mit starken Ausfällungen müssen vor Gebrauch zunächst unbedingt wieder homogenisiert werden, was von den Kunden nicht akzeptiert wird.

Tabelle 2

Konzentrat	Lagertemperatur in °C	Lagerdauer	Ausfällung
VK-1	-7	7 Tage	keine
VK-2	-7	7 Tage	mittel
VK-3	-7	7 Tage	keine
VK-4	-7	7 Tage	keine
VK-5	-7	14 Tage	mittel
VK-6	-7	14 Tage	keine
VK-7	-7	14 Tage	keine
VK-8	-7	14 Tage	stark
VK-9	-7	14 Tage	keine
VK-10	-7	14 Tage	keine
VK-11	-7	45 Tage	mittel
VK-12	-7	45 Tage	mittel
VK-13	-7	45 Tage	leicht
VK-14	-7	45 Tage	keine
VK-15	-7	45 Tage	keine
VK-17	-7	14 Tage	mittel
VK-18	-7	14 Tage	keine
VK19	-7	14 Tage	keine

5 Aus den Ergebnissen ist klar ersichtlich, dass nur die erfundungsgemäßen Konzentrate eine hervorragende Lagerfähigkeit bei den für die Lagerung von Farbentwicklerkonzentraten bevorzugten tiefen Temperaturen aufweisen. Nach der erfundungsgemäßen Netzmittelzugabe wird ein Geliereffekt beobachtet, der möglicherweise zu der überraschenden Stabilität führt.

Beispiel 2

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden 5 Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

Schichtaufbau 1

10

1. Schicht (Substratschicht):

0,1 g Gelatine

2. Schicht (blauempfindliche Schicht):

15 blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% AgCl, 0,5 mol-% AgBr, mittlerer Korndurchmesser 0,9 µm) aus
0,50 g Gelatine
0,42 g Gelbkuppler GB-1
0,18 g Gelbkuppler GB-2
20 0,50 g Trikresylphosphat (TKP)
0,10 Stabilisator ST-1

3. Schicht (Zwischenschicht):

25 1,1 g Gelatine
0,06 g Scavenger SC-1
0,06 g Scavenger SC-2
0,12 g TKP

4. Schicht (grünempfindliche Schicht):

30 grünempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% AgCl, 0,5 mol-% AgBr, mittlerer Korndurchmesser 0,47 µm) aus
0,40 g AgNO₃

0,77 g Gelatine
0,21 g Purpurkuppler PP-1
0,15 g Purpurkuppler PP-2
0,05 g Purpurkuppler PP-3
5 0,06 g Farbstabilisator ST-2
0,12g Scavenger SC2
0,23 g Dibutylphthalat

5. Schicht (UV-Schutzschicht):

10 1,15 g Gelatine
0,03 g Scavenger SC-1
0,03 g Scavenger SC-2
0,5 g UV-Absorber UV-1
0,10 g UV-Absorber UV-2
15 0,35 g TKP

6. Schicht (rotempfindliche Schicht):

rotempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% AgCl, 0,5 mol-% AgBr, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm) aus
20 0,30 g AgNO₃ mit
1,0 g Gelatine
0,40 g Blaugrünkuppler BG-1
0,05 g Blaugrünkuppler BG-2
0,46 g TKP
25

7. Schicht (UV-Schutzschicht):

0,35 g Gelatine
0,15 g UV-1
0,03 g UV-2
30 0,09 g TKP

8. Schicht (Schutzschicht):

0,9 g Gelatine

0,3 g Härtungsmittel HM

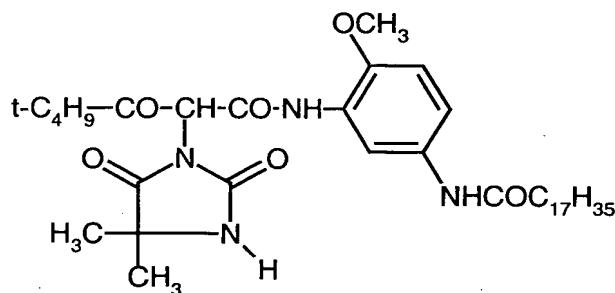
0,05 g Weißtöner W-1

5 0,07 g Vinylpyrrolidon

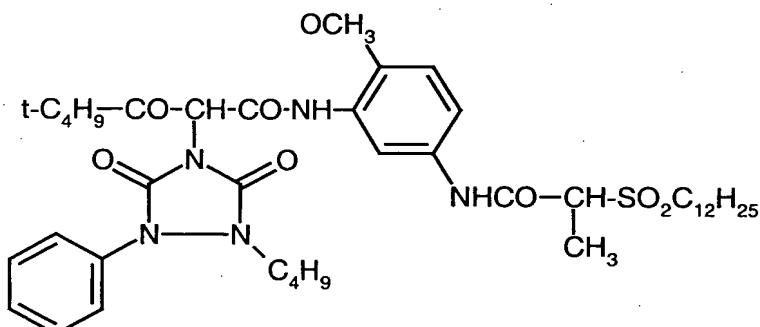
1,2 mg Siliconöl

2,5 mg Polymethylmethacrylat-Kügelchen mit mittlerem Teilchendurchmesser 0,8 μm

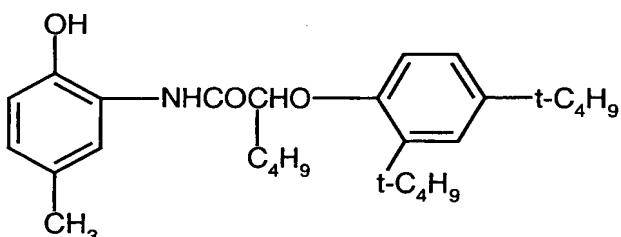
GB-1



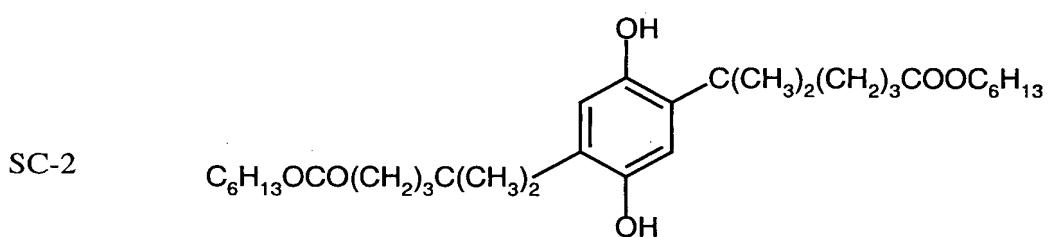
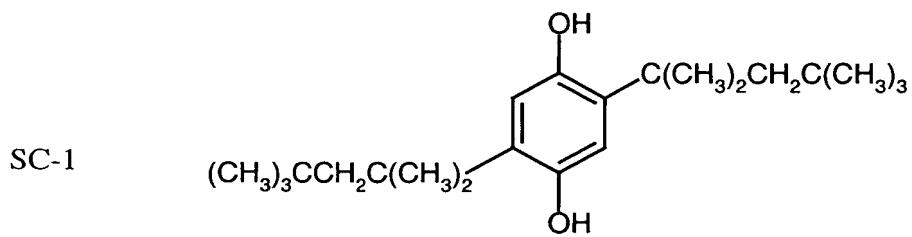
GB-2



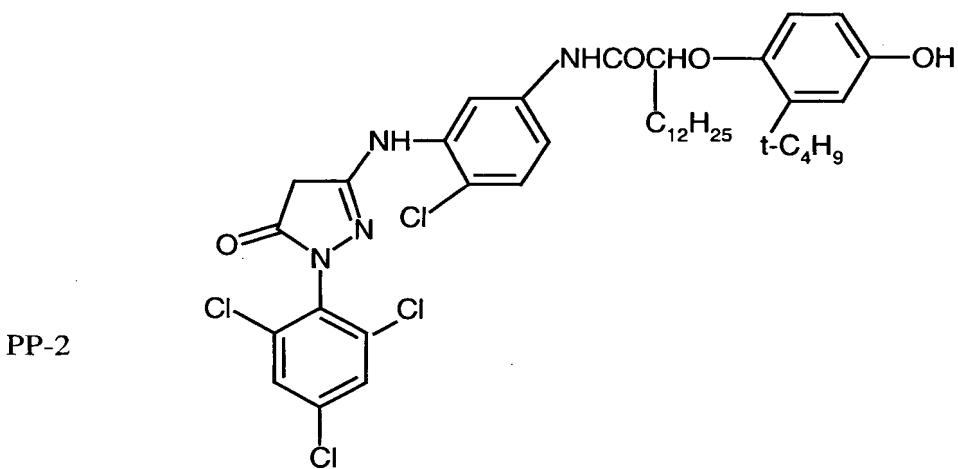
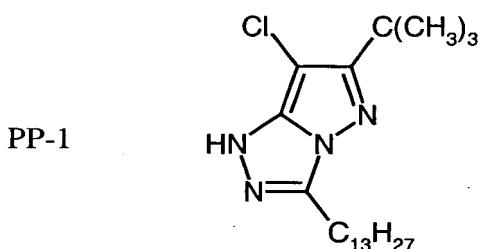
ST-1



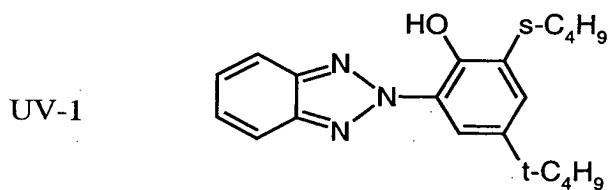
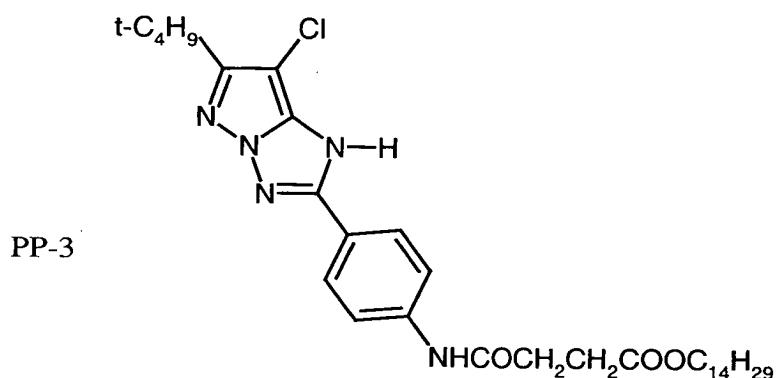
10



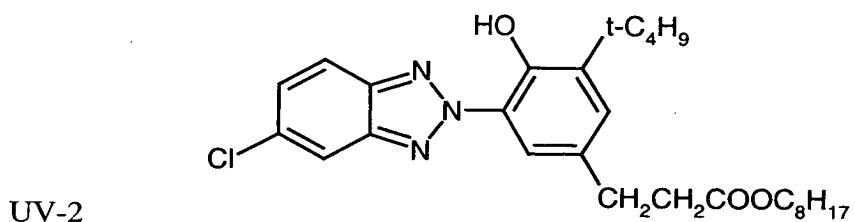
5

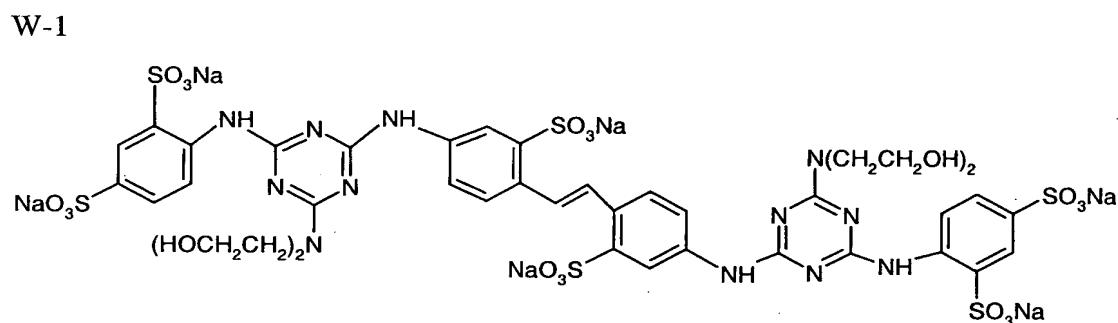
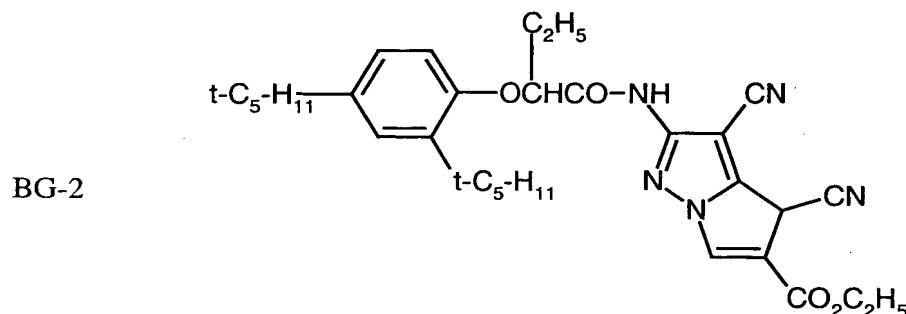
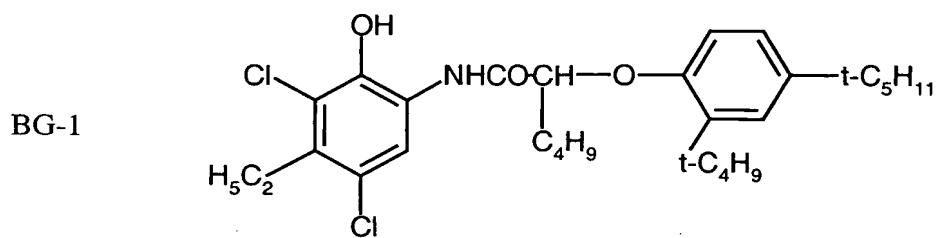


10

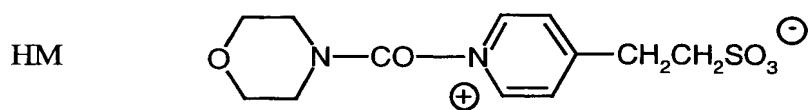


10





5



10

Das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial wird belichtet und unter folgenden Bedingungen verarbeitet:

Schritt	Zeit	Regenerierquote	Temperaturen
Entwickeln	33 sec	60 ml/m ²	40°C
Bleichfixieren	33 sec	100 ml/m ²	38°C
Stabilisieren	88 sec	200 ml/m ²	38°C

Als Farbentwickler wurden gebrauchsfertige Entwickler aus den in Tabelle 3 angegebenen Konzentraten verwendet.

5

Bleichfixierbad

Ammoniumthiosulfatlösung, 58 gew.-%ig	100 ml
Natriumdisulfit	5 g
Ammonium-Eisen EDTA, 48 gew.-%ig	100 ml

auffüllen mit Wasser auf 1000 ml, pH-Wert mit Ammoniak oder Essigsäure auf 6,0
10 einstellen.

Stabilisierbad

Wasser	900 ml
Natriumsulfit	2 g
Hydroxyethandiphosphonsäuredinatriumsalz	4 g
Natriumbenzoat	0,5 g

15 auffüllen mit Wasser auf 1000 ml, pH-Wert mit Essigsäure auf 5 einstellen.

Trocknen

65°C, 1 min

20

Mit dem beschriebenen Aufzeichnungsmaterial wurde in einer fotografischen Verarbeitungsmaschine Material entwickelt, bis sich die Bäder in einem Gleichgewichtszustand befanden. Dabei wurde die Anfangs-Entwicklerlösung aus

Entwicklerkonzentrat VK-2 angesetzt und dieses Konzentrat auch zum Ansatz des Entwicklerregenerators verwendet. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes wurden in der Bleichfixierbad-Tanklösung Weißtönerausfällungen beobachtet. Eine Probe des Bleichfixierbades wurde aus der Maschine entnommen und in einem offenen Becherglas bei ca. 10°C gelagert. Bereits nach einem Tag hatte die Menge des ausgefallenen Weißtoners deutlich zugenommen.

Anschließend wurde der Versuch mit dem Unterschied wiederholt, dass der Entwicklerregenerator aus dem Konzentrat VK-3 angesetzt wurde. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes wurden diesmal keine Ausfällungen beobachtet. Auch die entnommene und bei 10°C gelagerte Bleichfixierbadprobe zeigte nach einer Lagerungszeit von 10 Tagen keine Ausfällungen.

Ein dritter Versuch wurde durchgeführt wie zuvor beschrieben, jedoch mit dem Unterschied, dass die Anfangs-Entwicklerlösung aus dem tensidhaltigen Entwicklerkonzentrat VK-3 angesetzt wurde und der Entwicklerregenerator aus dem tensidfreien Konzentrat VK-2.

Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes wurden in der Bleichfixierbad-Tanklösung Weißtönerausfällungen beobachtet. In der wie oben beschrieben entnommenen und behandelten Probe hatte die Menge an ausgefallenem Weißtoner bereits nach einem Tag deutlich zugenommen.

Die Versuche zeigen deutlich, dass Weißtönerausfällungen im Bleichfixierbad nur durch Netzmittel-haltige Konzentrate bzw. Regenerierlösungen vermieden werden können.

Beispiel 3

Die in Tabelle 3 angegebenen Konzentrate wurden mit Wasser im Verhältnis 1 ml Konzentrat zu 8 ml Wasser verdünnt und danach zum gleichen Volumen eines

Bleichfixierbadregenerators gegeben, um eine gebrauchte Bleichfixierbad-Tankfüllung nachzustellen.

Die erhaltene Lösung wurde 1 Tag bei den in Tabelle 3 angegebenen Temperaturen im offenen Becherglas gelagert und anschließend die Weißtöner-Ausfällung beobachtet. Die qualitativen Ergebnisse der Beobachtung sind ebenfalls Tabelle 3 zu entnehmen.

Rezept des Bleichfixierbad-Regenerators:

10	Wasser	700 ml
	Ammoniumsulfat	100 g
	Natriumsulfit	20 g
	NH ₄ Fe-EDTA	80 g
15	Essigsäure	15 g

Mit Ammoniak auf pH 6,5 einstellen und mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.

Tabelle 3

Versuch Nr.	CD-Konzentrat für Tankansatz aus	Lagerung bei	Weißtöner Ausfällung
1	VK-1	10 °C	ja
2	VK-1	35 °C	ja
3	VK-2	10 °C	ja
4	VK-2	35 °C	ja
5	VK-3	10 °C	nein
6	VK-3	35 °C	nein
7	VK-4	10 °C	nein
8	VK-4	35 °C	nein
9	VK-5	10 °C	ja
10	VK-5	35 °C	ja

Versuch Nr.	CD-Konzentrat für Tankansatz aus	Lagerung bei	Weißtöner-Ausfällung
11	VK-6	10 °C	wenig
12	VK-6	35 °C	nein
13	VK-7	10 °C	nein
14	VK-7	35 °C	nein
15	VK-8	10 °C	ja
16	VK-8	35 °C	ja
17	VK-9	10 °C	nein
18	VK-9	35 °C	nein
19	VK-10	10 °C	nein
20	VK-10	35 °C	nein
21	VK-11	10 °C	ja
22	VK-11	35 °C	ja
23	VK-12	10 °C	ja
24	VK-12	35 °C	ja
25	VK-13	10 °C	ja
26	VK-13	35 °C	wenig
27	VK-14	10 °C	nein
28	VK-14	35 °C	nein
29	VK-15	10 °C	nein
30	VK-15	35 °C	nein
31	VK-17	10 °C	ja
32	VK-17	35 °C	ja
33	VK-18	10 °C	nein
34	VK-18	35 °C	nein
35	VK-19	10 °C	nein
36	VK-19	35 °C	nein

Wie aus Tabelle 3 eindeutig hervorgeht, können Weißtönerausfällungen im Bleichfixierbad nur durch Zugabe geeigneter Netzmittelkonzentrationen zum Farbentwicklerkonzentrat wirkungsvoll verhindert werden.

Beispiel 4

Es wurde das Auslaufverhalten der Konzentrate geprüft. Hierzu wurden die Konzentrate VK-1 bis VK-19 über Kopf stehend bzgl. des Auslaufverhaltens aus 1 Liter PE-Flaschen überprüft. Kriterium der Prüfung war gewogene Restmenge an Konzentrat nach einer Auslaufzeit von 5 min. bei ca. 20°C. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

10

Konzentrat	Restmenge in g
VK-1	6,25
VK-2	4,17
VK-3	1,53
VK-4	1,08
VK-5	3,98
VK-6	1,71
VK-7	1,11
VK-8	4,35
VK-9	1,65
VK-10	1,02
VK-11	4,47
VK-12	3,15
VK-13	2,24
VK-14	1,61
VK-15	0,99
VK-17	4,52
VK-18	1,73
VK-19	1,04

Es ist klar zu erkennen, dass durch den erfindungsgemäßen Zusatz eines Netzmittels die nach dem Entleeren in der Konzentratflasche verbleibenden Restmenge insbesondere bei einteiligen Farbentwicklerkonzentraten stark verringert wird, wodurch deren Entsorgung erheblich erleichtert wird.

5

Beispiel 5

Es wurde die Verschmutzung einer Verarbeitungsmaschine mit automatischer Andockprozedur geprüft. Hierzu wurde das Entwicklerkonzentrat laut Tabelle 5 als Teil eines Gebindes aus mehreren Verarbeitungskemikalien eingesetzt und die Verschmutzung visuell beurteilt, nachdem fünf Gebinde verbraucht waren. Bei der in Tabelle 5 wiedergegebenen Beurteilung bedeutet „stark“ eine Verschmutzung, die den Betrieb des Gerätes erheblich stören kann, „mittel“ eine Verschmutzung, die deutlich sichtbar ist, aber noch toleriert werden kann, und „keine“ eine schwach sichtbare bis nicht sichtbare Verschmutzung.

Tabelle 5

Konzentrat	Verschmutzung
VK-1	mittel
VK-2	stark
VK-3	mittel
VK-4	keine
VK-5	stark
VK-6	mittel
VK-7	keine
VK-8	stark
VK-9	mittel
VK-10	keine
VK-11	stark
VK-12	mittel

Konzentrat	Verschmutzung
VK-13	mittel
VK-14	mittel
VK-15	keine
VK-17	stark
VK-18	mittel
VK-19	keine

Es ist klar zu erkennen, dass durch den erfindungsgemäßen Zusatz eines Netzmittels die Verschmutzung des Gerätes durch Reste einteiliger Farbentwicklerkonzentrate verhindert werden kann, wodurch das gesamte Gebinde kostengünstig entsorgt
5 werden kann.

Patentansprüche

1. Einteiliges Farbentwicklerkonzentrat mit einem pH-Wert von größer oder gleich 7, das pro Liter wenigstens 0,02 mol einer Farbentwicklersubstanz und wenigstens 0,015 mol eines Oxidationsschutzmittels enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrat pro Liter 0,05 bis 35 g eines in dieser Menge in Wasser löslichen Netzmittels enthält.
5
2. Farbentwicklerkonzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es pro Liter wenigstens 0,06 mol einer Farbentwicklersubstanz und wenigstens 0,05 mol eines Oxidationsschutzmittels enthält
10
3. Farbentwicklerkonzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbentwicklersubstanz 4-(N-Ethyl-N-2-methyl-sulfonylaminoethyl)-2-methylphenyldiamin ist.
15
4. Einteiliges Farbentwicklerkonzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Netzmittel nichtionisch ist.
5. Verfahren zur Verarbeitung eines farbfotografischen Silberhalogenidmaterials, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklerlösung aus einem Konzentrat angesetzt wird und / oder mit einem Konzentrat regeneriert wird, bei dem es sich um ein einteiliges Farbentwicklerkonzentrat mit einem pH-Wert von größer oder gleich 7 handelt, das pro Liter wenigstens 0,02 mol einer Farbentwicklersubstanz und wenigstens 0,015 mol eines Oxidationsschutzmittels enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrat pro Liter wenigstens 0,05 g eines in dieser Menge in Wasser löslichen Netzmittels enthält.
20
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklerlösung eine Temperatur zwischen 20 und 50 °C aufweist.
25

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Regenerierquote der Entwicklerlösung kleiner als 120 ml pro m² verarbeitetes Material ist.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklungszeit weniger als 60 s beträgt.

Farbentwicklerkonzentrat

Z u s a m m e n f a s s u n g

Ein einteiliges Farbentwicklerkonzentrat mit einem pH-Wert von größer oder gleich 7, das pro Liter wenigstens 0,02 mol einer Farbentwicklersubstanz und wenigstens 0,015 mol eines Oxidationsschutzmittels enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrat pro Liter 0,05 bis 100 g eines in dieser Menge in Wasser löslichen Netzmittels enthält, zeichnet sich durch eine sehr gute Lagerstabilität bei tiefen Temperaturen sowie dadurch aus, daß das Auslaufverhalten aus der Konzentratflasche deutlich verbessert und eine Verschmutzung des Verarbeitungsgerätes vermieden wird. Darüber hinaus werden auch die im Praxisbetrieb auftretenden Weißtönerausfällungen im Bleichfixierbad verhindert.